

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Dezember 2002 (12.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/098230 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/78 SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03618 (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmelde datum: 2. April 2002 (02.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 18 076.4 11. April 2001 (11.04.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSENFELDT, Frank [DE/DE]; Zum Stadion 70, 40764 Langenfeld (DE). BAUR, Peter [DE/DE]; Schulstr. 5, 86938 Schondorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PI, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PI, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

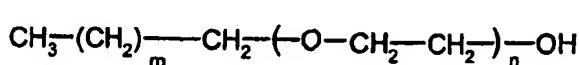
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF FATTY ALCOHOL ETHOXYLATES AS PENETRATION PROMOTERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON FETTALKOHOLETHOXYLATEN ALS PENETRATIONSFÖRDERER



(I)

(57) Abstract: The invention relates to fatty alcohol ethoxylates of formula (I) wherein m represents average values of 8.0 and 13.0, in addition to average values of 6.0 and 17.0,

said fatty alcohol ethoxylates being highly suitable for use as penetration promoters for neonicotinyl insecticidal active ingredients when they are used in amounts contained in commercially available formulations in concentrations of 0.1 - 30 wt. % and the weight ratio of neonicotinyl to fatty alcohol ethoxylate ranges from 1:0,1 to 1:2.0.

(57) Zusammenfassung: Fettalkoholethoxylate der Formel (I) in welcher für Durchschnittswerte zwischen 8,0 und 13,0 steht und für Durchschnittswerte zwischen 6,0 und 17,0 steht, eignen sich sehr gut als Penetrationsförderer für insektizide Wirkstoffe aus der Gruppe der Neonicotinyle, wenn sie in solchen Mengen eingesetzt werden, dass sie in den handelsüblichen Formulierungen in Konzentrationen zwischen 0,1 und 30 Gew.-% enthalten sind und das Gewichtsverhältnis von Neonicotinyl zu Fettalkoholethoxylat zwischen 1:0,1 und 1:2,0 liegt.

Verwendung von Fettalkoholethoxylaten als Penetrationsförderer

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die neue Verwendung von Fettalkoholethoxylaten als Penetrationsförderer für bestimmte Wirkstoffe mit insektiziden Eigenschaften.

Es ist allgemein bekannt, dass viele agrochemische Wirkstoffe, insbesondere solche mit systemischer Wirkung, in die Pflanze penetrieren müssen, damit sie ihre Aktivität gleichmäßig in der ganzen Pflanze entfalten können. So muß bei der Wirkstoffaufnahme über die Blätter die Penetrationsbarriere der Cuticula von den Wirkstoffen überwunden werden. Außerdem ist es wichtig, dass die agrochemischen Wirkstoffe schnell und über eine möglichst große Oberfläche verteilt in die Pflanze eindringen, da sonst die Gefahr besteht, dass die aktiven Komponenten durch Regen abgewaschen werden.

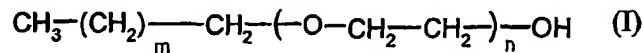
10 15 Weiterhin ist allgemein bekannt, dass manche in Pflanzenschutzmitteln verwendeten Additive, wie zum Beispiel Tenside, Mineralöle und Pflanzenöle, das Eindringen von agrochemischen Wirkstoffen in die Pflanze fördern und dadurch die Aktivität der Wirkstoffe steigern können. Die Additive können im Einzelfall die Benetzbarkeit verstärken, eine bessere Verteilung des Spritzbelages auf der Oberfläche (= Spreitung) der Pflanze herbeiführen, die Verfügbarkeit des Wirkstoffes im eingetrockneten Spritzrückstand durch sogenanntes Anlösen erhöhen oder direkt die Penetration des Wirkstoffes durch die Cuticula fördern. Die Additive werden dabei entweder direkt in die Formulierung eingebaut, - was nur zu einem begrenzten Prozentsatz möglich ist -, oder aber im Tankmixverfahren der jeweiligen Spritzbrühe zugefügt.

20 25 30 Ferner ist schon bekannt, dass sich Fettalkoholethoxylate als Penetrationsförderer für zahlreiche agrochemische Wirkstoffe verwenden lassen (vgl. EP-A 0 579 052 und Recent Res. Devel. in Agricultural & Food Chem. 2 (1998), 809-837). Nachteilig ist

aber, dass der gewünschte Effekt nur dann beobachtet wird, wenn die eingesetzte Formulierung einen relativ hohen Gehalt an Fettalkoholethoxylat aufweist.

Es wurde nun gefunden, dass sich Fettalkoholethoxylate der Formel

5



in welcher

10

m für Durchschnittswerte zwischen 8,0 und 13,0 steht und

n für Durchschnittswerte zwischen 6,0 und 17,0 steht,

15

als Penetrationsförderer für insektizide Wirkstoffe aus der Gruppe der Neonicotinyle verwenden lassen, wenn sie in handelsüblichen Formulierungen in Konzentrationen zwischen 0,1 und 30 Gew.-% enthalten sind, wobei das Gewichtsverhältnis von insektizidem Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinyle zu Fettalkoholethoxylat der Formel (I) zwischen 1:0,1 und 1:2,0 liegt.

20

Die Erfindung betrifft daher den Einsatz von Fettalkoholethoxylaten der Formel (I) für den angegebenen Zweck. Außerdem betrifft die Erfindung Pflanzenbehandlungsmittel, die

25

- zwischen 0,1 und 30 Gew.-% an Fettalkoholethoxylat der Formel (I),

- zwischen 1 und 50 Gew.-% an Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinyle,

- zwischen 1 und 80 Gew.-% an Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon und/oder Butyrolacton, sowie

30...

- zwischen 0 und 20 Gew.-% an Zusatzstoffen

enthalten.

Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, dass Fettalkoholethoxylate der Formel 5 (I) wesentlich besser als Penetrationsförderer für insektizid wirksame Neonicotinyle geeignet sind als vergleichbare Stoffe, die für den gleichen Zweck eingesetzt werden. Unerwartet ist auch, dass schon sehr niedrige Konzentrationen an Fettalkoholethoxylat der Formel (I) ausreichen, um den gewünschten Effekt zu erzielen.

10 Die erfindungsgemäße Verwendung von Fettalkoholethoxylaten der Formel (I) weist eine Reihe von Vorteilen auf. So handelt es sich bei diesen Fettalkoholethoxylaten um Produkte, die problemlos zu handhaben und auch in größeren Mengen verfügbar sind. Außerdem sind sie biologisch abbaubar und ermöglichen eine deutliche Effektivitätssteigerung bei der Applikation von Neonicotinylen.

15 Die erfindungsgemäß verwendbaren Fettalkoholethoxylate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bei diesen Fettalkoholethoxylaten handelt es sich im Allgemeinen um Gemische von Stoffen dieses Typs mit unterschiedlichen Kettenlängen. Für die Indices m und n errechnen sich deshalb Durchschnittswerte, die auch von 20 ganzen Zahlen abweichen können.

Bevorzugt verwendbar sind Fettalkoholethoxylate der Formel (I), in denen

25 m für Durchschnittswerte zwischen 9,0 und 12,0 steht und

n für Durchschnittswerte zwischen 7,0 und 9,0 steht.

Ganz besonders bevorzugt ist Fettalkoholethoxylat der Formel (I), in welcher

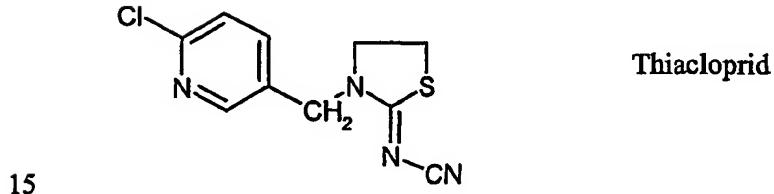
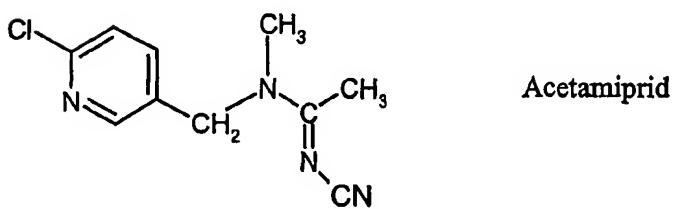
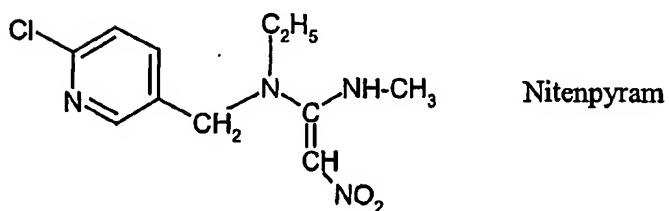
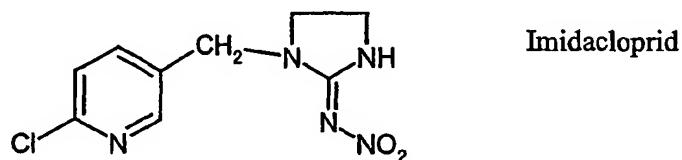
30 m für den Durchschnittswert 10,5 steht und

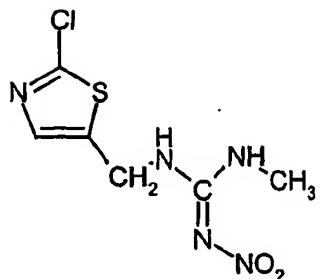
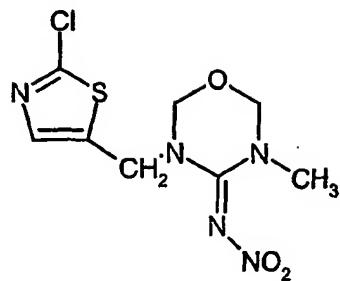
n für den Durchschnittswert 8,4 steht.

Die Fettalkoholethoxylate der Formel (I) und deren Einsatz als oberflächenaktive Stoffe sind bereits bekannt.

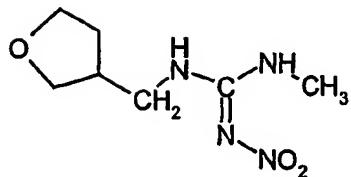
5

Unter insektizid wirksamen Neonicotinylen sind im vorliegenden Zusammenhang vorzugsweise die folgenden Substanzen zu verstehen.





5 und



10 Die zuvor genannten Stoffe und deren Einsatz als Insektizide sind bekannt.

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln enthalten sein können, kommen weitere agrochemische Wirkstoffe sowie Kristallisationsinhibitoren, Netzmittel, Emulgatoren und auch Wasser in Frage.

15

Dabei kommen als agrochemische Wirkstoffe vorzugsweise Substanzen mit insektiziden, akariziden und/oder fungiziden Eigenschaften in Betracht.

Als Insektizide bzw. Akarizide kommen vorzugsweise Wirkstoffe aus der Gruppe der Pyrethroide oder der Ketoenol-Derivate in Frage. Beispielhaft genannt seien

15 Cypermethrin,
5 Deltamethrin,
Permethrin,
natürliches Pyrethrum,
Fenpropathrin,
Cyfluthrin,
10 β -Cyfluthrin sowie aus der Gruppe der Ketoenol-Derivate das 3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(1,1-dimethyl-propyl-carbonyloxy)-5-spiro-cyclohexyl-3-dihydrofuranon-2 und das 3-(2,4,6-Tri-methylphenyl)-4-(2,2-dimethyl-propyl-carbonyloxy)-5-spiro-cyclopentyl-3-dihydro-furanon-2.

15
15 Als Fungizide kommen vorzugsweise Wirkstoffe aus der Gruppe der Azole, der Strobilurin-Derivate und der Aminosäure-Derivate in Betracht. Beispielhaft genannt seien

20 Tebuconazole,
Cycloconazole,
Triadimenol,
Myclobutanil,
Trifloxystrobin,
25 Azoxystrobin,
Kresoxim-methyl,
Pyraclostrobin,
3-[1-(2-[4-(2-chlorphenoxy)-5-fluorpyrimid-6-yloxy]-phenyl)-1-(methoximino)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin und

30 Iprovalicarb.

Als Kristallisationsinhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln vorhanden sein können, kommen alle üblicherweise für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise genannt seien N-Alkyl-pyrrolidone, wie N-Octyl-pyrrolidon und N-Dodecylpyrrolidon, ferner Co-Polymerisate von Polyvinyl-pyrrolidon und Polyvinylalkohol, wie zum Beispiel das unter der Bezeichnung Luviskol VA 64 (Fa. BASF) bekannte Polyvinylpyrrolidon / Polyvinylalkohol-Copolymerisat, weiterhin Alkylcarbonsäure-dimethylamide, wie Decansäure-dimethylamid oder das unter der Bezeichnung Hallcomid® (Fa. Hall Comp.) bekannte C₆₋₁₂-Alkancarbonsäure-dimethylamid-Gemisch, und außerdem Co-Polymerisate von Ethylen diamin mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wie zum Beispiel das unter der Bezeichnung Syneronic T 304 (Fa. Uniqema) bekannte Produkt.

Als Netzmittel kommen alle üblichen für derartige Zwecke in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Betracht. Vorzugsweise genannt seien Alkylphenolethoxylate, Dialkylsulfosuccinate, wie Dioctylsulfosuccinat-Natrium, Laurylethersulfate und Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester.

Als Emulgatoren kommen alle üblichen nichtionogenen, anionischen, kationischen und zwitterionischen Stoffe mit oberflächenaktiven Eigenschaften in Frage, die üblicherweise in agrochemischen Mitteln eingesetzt werden. Zu diesen Stoffen gehören Umsetzungsprodukte von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettalkoholen, Fettaminen, Alkylphenolen oder Alkylarylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid, sowie deren Schwefelsäureester, Phosphorsäure-mono-ester und Phosphorsäure-di-ester, ferner Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Propylenoxid, weiterhin Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfate, Tetra-alkylammoniumhalogenide, Trialkylaryl-ammoniumhalogenide und Alkylamin-sulfonate. Die Emulgatoren können einzeln oder auch in Mischung eingesetzt werden. Vorzugsweise genannt seien Umsetzungsprodukte von Rizinusöl mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:20 bis 1:60, Umsetzungsprodukte von C₆-C₂₀-Alkoholen mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:5 bis 1:50, Umsetzungsprodukte von Fettaminen mit

Ethylenoxid im Molverhältnis 1:2 bis 1:25, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Phenol mit 2 bis 3 Mol Styrol und 10 bis 50 Mol Ethylenoxid, Umsetzungsprodukte von C₈-C₁₂-Alkylphenolen mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:5 bis 1:30, Alkylglykoside, C₈-C₁₆-Alkylbenzol-sulfonsäuresalze, wie z.B. Calcium-, Monoethanolammonium-,
5 Di-ethanolammonium- und Tri-ethanolammonium-Salze.

Als Beispiele für nicht-ionische Emulgatoren seien die unter den Bezeichnungen Pluronic PE 10 100 (Fa. BASF) und Atlox 4913 (Fa. Uniqema) bekannten Produkte genannt. Ferner infrage kommen Tristyryl-phenyl-ethoxylate. Als Beispiele für anionische Emulgatoren seien das unter der Bezeichnung Baykanol SL (= Kondensationsprodukt von sulfonierte Ditolyether mit Formaldehyd) im Handel befindliche Produkt der Bayer AG genannt sowie phosphatierte oder sulfatierte Tristyryl-phenol-ethoxylate, wobei Soprophor FLK und Soprophor 4D 384 (Fa. Rhodia) speziell genannt seien.
10

15 Bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Fettalkoholethoxylaten der Formel (I) kann der Gehalt an diesen Produkten innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen verwendet man Fettalkoholethoxylate der Formel (I) in einer solchen Menge, dass sie in den handelsüblichen Formulierungen in Konzentrationen zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-% enthalten sind. Das Gewichtsverhältnis von insektizidem Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinyle zu Fettalkoholethoxylat der Formel (I) wird dabei so gewählt, dass es im allgemeinen zwischen 1:0,1 und 1:2,0, vorzugsweise zwischen 1:0,2 und 1:0,5 liegt.
20

25 In den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln kann der Gehalt an den einzelnen Komponenten innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Bevorzugt sind diejenigen Pflanzenbehandlungsmittel, in denen die Konzentrationen

30 - an Fettalkoholethoxylat der Formel (I) zwischen 0,5 und 15 Gew.-%,

- an Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinyle zwischen 2,5 und 30 Gew.-%,
- an Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon und/oder Butyrolacton zwischen 30 und 80 Gew.-% und

5

- an Zusatzstoffen zwischen 0 und 15 Gew.-%

betragen.

10 Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln um anwendungs fertige Produkte, so sind diejenigen bevorzugt, in denen der Gehalt

- an Fettalkoholethoxylat der Formel (I) zwischen 0,01 und 0,2 Gew.-%,
- an Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinyle zwischen 0,001 und

15 0,03 Gew.-%,

- an Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon und/oder Butyrolacton zwischen 0 und 50 Gew.-% und
- an Zusatzstoffen zwischen 0 und 95 Gew.-%

20 liegt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmittel erfolgt in der Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Im allgemeinen geht man so vor, dass man einen Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinyle vorlegt und dann unter Röhren die übrigen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge hinzufügt.

Die Temperaturen können bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmittel in einem bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10°C und 50°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmittel kommen übliche Geräte in Betracht, die zur Zubereitung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

5

Die erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmittel können entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser oder anderen Verdünnungsmitteln ausgebaut werden, also zum Beispiel als Emulsionen, Suspensionen, Lösungen oder Aerosole. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also zum Beispiel 10 durch Spritzen, Gießen, Sprühen, Injizieren oder Streichen.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweils enthaltenen Wirkstoffen und nach deren Konzentration in den Formulierungen.

15

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmittel lassen sich Neonicotinyle in besonders vorteilhafter Weise auf die Pflanzen und/oder deren Lebensraum ausbringen. Dabei wird die Kristallisationsneigung fester Wirkstoffe herabgesetzt, das Penetrationsvermögen der Wirkstoffe begünstigt und die biologische Wirksamkeit 20 der aktiven Komponenten im Vergleich zu herkömmlichen Formulierungen gesteigert.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Herstellungsbeispiele**Beispiel 1**

5 Zur Herstellung einer Formulierung werden

20 g Imidacloprid

unter Röhren bei Raumtemperatur nacheinander mit

10

5 g des unter der Bezeichnung Luviskol VA 64 (Fa. BASF) bekannten Copolymerisates aus Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol,

15

10 g des unter der Bezeichnung Genapol C-100 (Fa. Clariant) bekannten Fettalkoholethoxylates der Formel (I), in welcher
m für den Durchschnittswert 10,5 steht und
n für den Durchschnittswert 8,4 steht,

und

20

65 g N-Methyl-pyrrolidon

versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Man erhält auf diese Weise eine homogene Flüssigkeit.

25

Beispiel 2

Zur Herstellung einer Formulierung werden

7 g Imidacloprid

30

unter Röhren bei Raumtemperatur nacheinander mit

5 g des unter der Bezeichnung Luviskol VA 64 (Fa. BASF) bekannten Copolymerisates aus Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol,

5 10 g des unter der Bezeichnung Genapol C-100 (Fa. Clariant) bekannten Fettalkoholethoxylates der Formel (I), in welcher
m für den Durchschnittswert 10,5 steht und
n für den Durchschnittswert 8,4 steht,

10 2,5 g Cyfluthrin und

75,5 g N-Methylpyrrolidon

15 versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 Minuten bei Raumtemperatur nachge-
führt. Man erhält auf diese Weise eine homogene Flüssigkeit.

Vergleichsbeispiel A

Zur Herstellung einer Formulierung werden

20

20 g Imidacloprid

unter Rühren bei Raumtemperatur nacheinander mit

25

5 g des unter der Bezeichnung Luviskol VA 64 (Fa. BASF) bekannten Copolymerisates aus Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol,

10 g Diethylsebacat,

30

10 g Rhizinusöl-ethoxylat und

55 g N-Methylpyrrolidon

versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Man erhält auf diese Weise eine homogene Flüssigkeit.

5 Vergleichsbeispiel B

Zur Herstellung einer Formulierung werden

20 g Imidacloprid

10

unter Rühren bei Raumtemperatur nacheinander mit

5 g des unter der Bezeichnung Luviskol VA 64 (Fa. BASF) bekannten Copolymerisates aus Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol,

15

10 g eines Gemisches aus

5 Gew.-% Hexancarbonsäure-dimethylamid,

50 Gew.-% Octancarbonsäure-dimethylamid,

20

40 Gew.-% Decancarbonsäure-dimethylamid und

5 Gew.-% Dodecansäure-dimethylamid,

10 g Rhizinusöl-ethoxylat und

25

55 g N-Methylpyrrolidon

versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Man erhält auf diese Weise eine homogene Flüssigkeit.

Vergleichsbeispiel C

Zur Herstellung einer Formulierung werden

5 20 g Imidacloprid

unter Röhren bei Raumtemperatur nacheinander mit

10 5 g des unter der Bezeichnung Luviskol VA 64 (Fa. BASF) bekannten
Copolymerisates aus Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol,

15 10 g Polyoxyethylen-sorbitan-Monooleat mit durchschnittlich 20 Oxyethylen-
Einheiten pro Molekül,

15 10 g Rhizinusöl-ethoxylat und

55 g N-Methylpyrrolidon

20 versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 Minuten bei Raumtemperatur
nachgerührt. Man erhält auf diese Weise eine homogene Flüssigkeit.

Verwendungsbeispiel I

Bestimmung der Penetration von Imidacloprid in Gerstenpflanzen.

25

Wirkstoffzubereitung

30 Zur Herstellung einer anwendungsfertigen Wirkstoffzubereitung wurde jeweils
1 Gewichtsteil der in den zuvor aufgeführten Beispielen angegebenen For-
mulierungen mit soviel Wasser verdünnt, dass eine Spritzbrühe entstand, die 200 mg
Imidacloprid pro Liter enthielt.

Aufwandmenge

5 Pro Pflanze wurden jeweils 3 µl an anwendungsfertiger Wirkstoffzubereitung und eine definierte, jeweils identische Menge an radioaktiv markiertem Imidacloprid aufgewandt.

Pflanzen

10 Verwendet wurden 14 Tage alte Gerstenpflanzen der Sorte Tapir, die in Vermiculit angezogen worden waren und sich im 2-Blatt-Stadium befanden.

Auftragsstelle

15 3 µl an anwendungsfertiger Wirkstoffzubereitung wurden jeweils auf das erste Blatt im Abstand von 5,5 cm zur Blattspitze aufgetragen.

Versuchsdauer

20 24 bzw. 48 Stunden zwischen dem Zeitpunkt der Applikation und des Abwaschens.

Wiederholungen

5 Wiederholungen pro Wirkstoffzubereitung.

25

Klima

12 Stunden Licht bei 22-23°C und 55-60 % relativer Luftfeuchtigkeit; 10 Stunden Dunkelheit bei 15°C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit sowie zweimal je 1 Stunde 30 Dämmerlicht bei dem zuvor herrschenden Klima.

Kontrollen

5 Jeweils 3 µl an anwendungsfertiger Wirkstoffzubereitung wurden direkt in eine Szintillationsflasche pipettiert. Pro Wirkstoffzubereitung wurden 5 Wiederholungen durchgeführt.

Vorbereitung

10 Von im Gewächshaus frisch angezogenen Gerstenpflanzen im 2-Blatt-Stadium wurden die zweiten Blätter abgeschnitten. Die verbleibenden Blätter der horizontal platzierten Pflanzen wurden dann mit Hilfe von Objektträgern so fixiert, dass die Auftragsstellen auf den Blättern in einem Bereich von 2 cm nicht verdreht waren. Die anwendungsfertigen Wirkstoffzubereitungen wurden nach ihrer Herstellung 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

15

Applikation und Aufarbeitung

20 Jeweils 3 µl Wirkstoffzubereitung wurden mittig auf ein Blatt aufgetragen. Danach wurden die Pflanzen bis zum Eintrocknen der Wirkstoffzubereitung liegen gelassen. Gleichzeitig wurden jeweils 3 µl Wirkstoffzubereitung zur Kontrolle direkt in eine Szintillationsflasche einpipettiert. Von dieser Kontrolle wurden 5 Wiederholungen durchgeführt. Sofort im Anschluß daran wurde mit den übrigen Wirkstoffzubereitungen und Pflanzen ebenso verfahren. Dabei wurde nach der Applikation im Labor eine Temperatur von 21-22°C und eine relative Luftfeuchtigkeit von 70 % aufrecht erhalten.

25 Nach dem Eintrocknen aller applizierten Wirkstoffzubereitungen wurden die behandelten Pflanzen für 22 bzw. für 46 Stunden in einen Klimaschrank gestellt. 24 bzw. 48 Stunden nach der Applikation der Wirkstoffzubereitungen wurden die Blätter aller Pflanzen wieder mit Objektträgern fixiert. Die Auftragsstelle wurde dann mit 30 µl einer 5 %igen Lösung von Celluloseacetat in Aceton flächendeckend

belegt. Nachdem die Lösung vollkommen eingetrocknet war, wurde jeweils der entstandene Celluloseacetat-Film abgenommen und in Szintillationsflaschen gesteckt. Nun wurde der Celluloseacetat-Film mit jeweils 1 ml Aceton versetzt. Die Proben blieben so lange bei Raumtemperatur in geschlossenen Gefäßen stehen, bis die enthaltene Substanz gelöst war. Danach wurden jeweils 2 ml Szintillator hinzugefügt. Die Blattspitzen wurden vorher in einem Stück abgeschnitten und in Papphütchen gesteckt. Die Papphütchen samt Inhalt wurden 16 Stunden bei 50°C getrocknet. Anschließend wurde die Radioaktivität aller Proben nach der Methode der Flüssigkeits- und Verbrennungszintillation gemessen. Aus den erhaltenen Werten wird der prozentuale Anteil der Wirkstoffaufnahme und der Translokation errechnet. Dabei bedeutet 0 %, dass kein Wirkstoff aufgenommen und transloziert wurde, während 100 % bedeutet, dass der Wirkstoff vollständig aufgenommen und transloziert wurde.

15 Die Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle I

Bestimmung der Penetration von Imidacloprid in Gerstenpflanzen

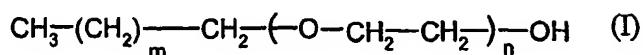
20

Formulierung gemäß Beispiel	Wirkstoffaufnahme und Translokation in % nach	
	24 Stunden	48 Stunden
<u>Bekannt:</u>		
(A)	3,8	4,8
(B)	2,6	6,4
(C)	<2	<5
<u>Erfnungsgemäß:</u>		
(1)	42,7	68,6

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfundungsgemäße Formulierung wesentlich besser penetriert als die zum Vergleich herangezogenen Formulierungen.

Patentansprüche

1. Verwendung von Fettalkoholethoxylaten der Formel



5

in welcher

m für Durchschnittswerte zwischen 8,0 und 13,0 steht und

10

n für Durchschnittswerte zwischen 6,0 und 17,0 steht,

15

als Penetrationsförderer für insektizide Wirkstoffe aus der Gruppe der Neonicotinyle, wobei Fettalkoholethoxylate der Formel (I) in solchen Mengen eingesetzt werden, dass sie in handelsüblichen Formulierungen in Konzentrationen zwischen 0,1 und 30 Gew.-% enthalten sind und das Gewichtsverhältnis von insektizidem Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinyle zu Fettalkoholethoxylat der Formel (I) zwischen 1:0,1 und 1:2,0 liegt.

20

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinyle um Imidacloprid, Nitenpyram, Acetamiprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Clothianidin oder Dinotefuran handelt.

25

3. Pflanzenbehandlungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt

- zwischen 0,1 und 30 Gew.-% an Fettalkoholethoxylat der Formel (I),

- zwischen 1 und 50 Gew.-% an Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinyle.

30

- zwischen 1 und 80 Gew.-% an Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon und/oder Butyrolacton, sowie

5 - zwischen 0 und 20 Gew.-% an Zusatzstoffen.

10 4. Pflanzenbehandlungsmittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Fettalkoholethoxylat der Formel (I) enthalten ist, in welcher

15 m für Durchschnittswerte zwischen 9,0 und 12,0 steht und

 n für Durchschnittswerte zwischen 7,0 und 9,0 steht.

20 5. Pflanzenbehandlungsmittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Fettalkoholethoxylat der Formel (I) enthalten ist,

 in welcher

 m für den Durchschnittswert 10,5 steht und

 n für den Durchschnittswert 8,4 steht.

25 6. Pflanzenbehandlungsmittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Imidacloprid, Nitenpyram, Acetamiprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Clothianidin oder Dinotefuran als Neonicotinyl enthalten ist.

30 7. Pflanzenbehandlungsmittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass agrochemische Wirkstoffe, Kristallisationshemmer, Netzmittel, Emulgatoren und/oder Wasser als Zusatzstoffe enthalten sind.

8. Pflanzenbehandlungsmittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt

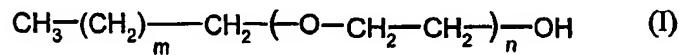
- an Fettalkoholethoxylat der Formel (I) zwischen 0,5 und 15 Gew.-%,
- 5 - an Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinyle zwischen 2,5 und 30 Gew.-%,
- an Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon und/oder Butyrolacton zwischen 30 und 80 Gew.-% und
- 10 - an Zusatzstoffen zwischen 0 und 15 Gew.-%

liegt.

15

9. Anwendungsfertige Pflanzenbehandlungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt

- an Fettalkoholethoxylat der Formel



20

in welcher

25

m für Durchschnittswerte zwischen 8,0 und 13,0 steht und

n für Durchschnittswerte zwischen 6,0 und 17,0 steht,

- an Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinyle zwischen 0,001 und 0,03 Gew.-%,

- an Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon und/oder Butyrolacton zwischen 0 und 50 Gew.-% und
- an Zusatzstoffen zwischen 0 und 95 Gew.-%.

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Dezember 2002 (12.12.2002)**

PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/098230 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 51/00,
47/40, 25/30, 43/40 // (A01N 51/00, 25:30) (A01N 47/40,
25:30) (A01N 43/40, 25:30)

KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03618

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. April 2002 (02.04.2002)

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

Veröffentlicht:

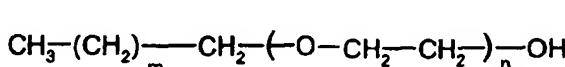
— *mit internationalem Recherchenbericht*

**(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:** 25. September 2003

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: USE OF FATTY ALCOHOL ETIOXYLATES AS PENETRATION PROMOTERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON FETTALKOHOLETHOXYLATEN ALS PENETRATIONSFÖRDERER



(57) Abstract: The invention relates to fatty alcohol ethoxylates of formula (I) wherein m represents average values of 8.0 and 13.0, in addition to average values of 6.0 and 17.0,

said fatty alcohol ethoxylates being highly suitable for use as penetration promoters for neonicotinyl insecticidal active ingredients when they are used in amounts contained in commercially available formulations in concentrations of 0.1 - 30 wt. % and the weight ratio of neonicotinyl to fatty alcohol ethoxylate ranges from 1:0,1 to 1:2,0.

(57) Zusammenfassung: Fettalkoholethoxylate der Formel (I) in welcher für Durchschnittswerte zwischen 8,0 und 13,0 steht und für Durchschnittswerte zwischen 6,0 und 17,0 steht, eignen sich sehr gut als Penetrationsförderer für insektizide Wirkstoffe aus der Gruppe der Neonicotinyle, wenn sie in solchen Mengen eingesetzt werden, dass sie in den handelsüblichen Formulierungen in Konzentrationen zwischen 0,1 und 30 Gew.-% enthalten sind und das Gewichtsverhältnis von Neonicotinyl zu Fettalkoholethoxylat zwischen 1:0,1 und 1:2,0 liegt.



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/03618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 A01N51/00 A01N47/40 A01N25/30 A01N43/40 // (A01N51/00, 25:30), (A01N47/40, 25:30), (A01N43/40, 25:30)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 A01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, BIOSIS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 97 49284 A (BARON GERHARD ; ISRAELS RAFEL (DE); PRIENITZ UWE (DE); BAYER AG (D) 31 December 1997 (1997-12-31)</p> <p>page 3, line 1 - line 8</p> <p>page 10, line 1-4</p> <p>page 10, line 7</p> <p>claim 4</p> <p>---</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report	
19 September 2002	02/10/2002	
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/03618

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE BIOSIS 'Online!' BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; May 2000 (2000-05) SCHOENHERR J ET AL: "Rates of cuticular penetration of 1-naphthylacetic acid (NAA) as affected by adjuvants, temperature, humidity and water quality." Database accession no. PREV200000276498 XP002214092 abstract & PLANT GROWTH REGULATION, vol. 31, no. 1-2, May 2000 (2000-05), pages 61-74, ISSN: 0167-6903</p> <p>---</p>	1-9
Y	<p>DATABASE BIOSIS 'Online!' BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; February 1999 (1999-02) BAUR PETER: "Surfactant effects on cuticular penetration of neutral polar compounds: Dependence on humidity and temperature." Database accession no. PREV199900143947 XP002214093 abstract & JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol. 47, no. 2, February 1999 (1999-02), pages 753-761, ISSN: 0021-8561</p> <p>---</p>	1-9
Y	<p>DATABASE BIOSIS 'Online!' BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; July 1997 (1997-07) BAUR P ET AL: "Penetration of an ethoxylated fatty alcohol surfactant across leaf cuticles as affected by concentration, additives, and humidity." Database accession no. PREV199800088580 XP002214094 abstract & ZEITSCHRIFT FUER PFLANZENKRANKHEITEN UND PFLANZENSCHUTZ, vol. 104, no. 4, July 1997 (1997-07), pages 380-393, ISSN: 0340-8159</p> <p>---</p>	1-9
Y	<p>EP 0 579 052 A (SCHOENHERR JOERG) 19 January 1994 (1994-01-19) cited in the application page 2, line 31 - line 34 page 3, line 26 - line 35 page 3, line 54 - line 55</p> <p>---</p>	1-9
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/03618

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 133:248388 CA XP002214095 abstract & CN 1 245 643 A (PESTICIDE FORMULATIONS ENGINEERING TECHNOLOGY CENTER) 1 March 2000 (2000-03-01) ----	1-9
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 133:204213 CA XP002214096 abstract & CN 1 242 940 A (PEOP.REP.CHINA) 2 February 2000 (2000-02-02) ----	1-9
A	WO 97 25863 A (LOHMANN THERAPIE SYST LTS ;KLOCZKO MALGORZATA (DE); ROREGER MICHAEL) 24 July 1997 (1997-07-24) page 6, paragraph 3 page 7, paragraph 4 claim 6 ----	1-9
A	EP 0 596 316 A (HOECHST AG) 11 May 1994 (1994-05-11) page 2, line 15 - line 27 page 3, line 8 - line 19 ----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/03618

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9749284	A 31-12-1997	DE 19624819 A1 AU 3033197 A WO 9749284 A1		02-01-1998 14-01-1998 31-12-1997
EP 0579052	A 19-01-1994	DE 4319263 A1 AT 197750 T CA 2099631 A1 DE 59310122 D1 DK 579052 T3 EP 1018299 A2 EP 0579052 A2 ES 2152937 T3		05-01-1994 15-12-2000 04-01-1994 04-01-2001 29-01-2001 12-07-2000 19-01-1994 16-02-2001
CN 1245643	A 01-03-2000	NONE		
CN 1242940	A 02-02-2000	NONE		
WO 9725863	A 24-07-1997	DE 19601430 C1 AT 185945 T CA 2243479 A1 DE 59603517 D1 WO 9725863 A1 EP 0877552 A1 ES 2140918 T3 GR 3032386 T3 JP 2000503653 T SI 877552 T1 US 6063392 A		24-04-1997 15-11-1999 24-07-1997 02-12-1999 24-07-1997 18-11-1998 01-03-2000 27-04-2000 28-03-2000 29-02-2000 16-05-2000
EP 0596316	A 11-05-1994	DE 4239181 A1 CN 1088049 A EP 0596316 A1 JP 6219901 A ZA 9308166 A		05-05-1994 22-06-1994 11-05-1994 09-08-1994 06-06-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03618

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N51/00 A01N47/40 A01N25/30 A01N43/40 // (A01N51/00, 25:30), (A01N47/40, 25:30), (A01N43/40, 25:30)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestpräfikstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestpräfikstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, BIOSIS		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 97 49284 A (BARON GERHARD ; ISRAELS RAFEL (DE); PRIENZITZ UWE (DE); BAYER AG (D) 31. Dezember 1997 (1997-12-31) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 8 Seite 10, Zeile 1-4 Seite 10, Zeile 7 Anspruch 4 --- -/--	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
19. September 2002		02/10/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lamers, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03618

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE BIOSIS 'Online! BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; Mai 2000 (2000-05) SCHOENHERR J ET AL: "Rates of cuticular penetration of 1-naphthylacetic acid (NAA) as affected by adjuvants, temperature, humidity and water quality." Database accession no. PREV200000276498 XP002214092</p> <p>Zusammenfassung & PLANT GROWTH REGULATION, Bd. 31, Nr. 1-2, Mai 2000 (2000-05), Seiten 61-74, ISSN: 0167-6903</p> <p>---</p>	1-9
Y	<p>DATABASE BIOSIS 'Online! BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; Februar 1999 (1999-02) BAUR PETER: "Surfactant effects on cuticular penetration of neutral polar compounds: Dependence on humidity and temperature." Database accession no. PREV199900143947 XP002214093</p> <p>Zusammenfassung & JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, Bd. 47, Nr. 2, Februar 1999 (1999-02), Seiten 753-761, ISSN: 0021-8561</p> <p>---</p>	1-9
Y	<p>DATABASE BIOSIS 'Online! BIOSCIENCES INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US; Juli 1997 (1997-07) BAUR P ET AL: "Penetration of an ethoxylated fatty alcohol surfactant across leaf cuticles as affected by concentration, additives, and humidity." Database accession no. PREV199800088580 XP002214094</p> <p>Zusammenfassung & ZEITSCHRIFT FUER PFLANZENKRANKHEITEN UND PFLANZENSCHUTZ, Bd. 104, Nr. 4, Juli 1997 (1997-07), Seiten 380-393, ISSN: 0340-8159</p> <p>---</p>	1-9
Y	<p>EP 0 579 052 A (SCHOENHERR JOERG) 19. Januar 1994 (1994-01-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 31 - Zeile 34 Seite 3, Zeile 26 - Zeile 35 Seite 3, Zeile 54 - Zeile 55</p> <p>---</p>	1-9
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03618

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 133:248388 CA XP002214095 Zusammenfassung & CN 1 245 643 A (PESTICIDE FORMULATIONS ENGINEERING TECHNOLOGY CENTER) 1. März 2000 (2000-03-01) ---	1-9
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 133:204213 CA XP002214096 Zusammenfassung & CN 1 242 940 A (PEOP.REP.CHINA) 2. Februar 2000 (2000-02-02) ---	1-9
A	WO 97 25863 A (LOHMANN THERAPIE SYST LTS ;KLOCZKO MALGORZATA (DE); ROREGER MICHAEL 24. Juli 1997 (1997-07-24) Seite 6, Absatz 3 Seite 7, Absatz 4 Anspruch 6 ---	1-9
A	EP 0 596 316 A (HOECHST AG) 11. Mai 1994 (1994-05-11) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 27 Seite 3, Zeile 8 - Zeile 19 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03618

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9749284	A	31-12-1997	DE	19624819 A1		02-01-1998
			AU	3033197 A		14-01-1998
			WO	9749284 A1		31-12-1997
EP 0579052	A	19-01-1994	DE	4319263 A1		05-01-1994
			AT	197750 T		15-12-2000
			CA	2099631 A1		04-01-1994
			DE	59310122 D1		04-01-2001
			DK	579052 T3		29-01-2001
			EP	1018299 A2		12-07-2000
			EP	0579052 A2		19-01-1994
			ES	2152937 T3		16-02-2001
CN 1245643	A	01-03-2000		KEINE		
CN 1242940	A	02-02-2000		KEINE		
WO 9725863	A	24-07-1997	DE	19601430 C1		24-04-1997
			AT	185945 T		15-11-1999
			CA	2243479 A1		24-07-1997
			DE	59603517 D1		02-12-1999
			WO	9725863 A1		24-07-1997
			EP	0877552 A1		18-11-1998
			ES	2140918 T3		01-03-2000
			GR	3032386 T3		27-04-2000
			JP	2000503653 T		28-03-2000
			SI	877552 T1		29-02-2000
			US	6063392 A		16-05-2000
EP 0596316	A	11-05-1994	DE	4239181 A1		05-05-1994
			CN	1088049 A		22-06-1994
			EP	0596316 A1		11-05-1994
			JP	6219901 A		09-08-1994
			ZA	9308166 A		06-06-1994

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/000053 A1

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ :	A01N 25/04, 25/30	MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP02/06323	
(22) Internationales Anmeldedatum:	10. Juni 2002 (10.06.2002)	
(25) Einreichungssprache:	Deutsch	
(26) Veröffentlichungssprache:	Deutsch	
(30) Angaben zur Priorität:	101 29 855.2 21. Juni 2001 (21.06.2001) DE	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):	BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE).	
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	VERMEER, Ronald [NL/DE]; Eulenkamp 1, 51371 Leverkusen (DE). BAUR, Peter [DE/DE]; Solinger Str. 35, 51371 Leverkusen (DE). ROSENFELDT, Frank [DE/DE]; Zum Stadion 70, 40764 Langenfeld (DE).	
(74) Gemeinsamer Vertreter:	BAYER CROPSCIENCE AG ; Legal and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).	
(81) Bestimmungsstaaten (national):	AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GII), GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)	

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, I.C, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GII), GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OIL-BASED SUSPENSION CONCENTRATES

(54) Bezeichnung: SUSPENSIONSKONZENTRATE AUF ÖLBASIS

(57) Abstract: The invention relates to novel oil-based suspension concentrates that consist of at least one agrochemical substance that is solid at ambient temperature, at least one penetration enhancer, at least one vegetable oil, at least one non-ionic surfactant or dispersant and/or at least one anionic surfactant or dispersant, and optionally one or more additives from the groups of emulsifiers, antifoaming agents, preservatives, antioxidants, dyes and/or inert fillers. The invention further relates to a method for producing the inventive suspension concentrates to the use thereof for applying the ingredients contained therein.

(57) Zusammenfassung: Neue Suspensionskonzentrate auf Ölbasis, bestehend aus- mindestens einem bei Raumtemperatur festen agrochemischen Wirkstoff,- mindestens einem Penetrationsförderer,- mindestens einem Pflanzenöl,- mindestens einem nicht-ioni- schen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens einem anionischen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und- gegebenen- falls einem oder mehreren Zusatzstoffen aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungs- mittel, der Antioxidantien, der Farbstoffe und/oder der inerten Füllmaterialien, ein Verfahren zur Herstellung dieser Suspensionskon- zentrate und deren Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.

WO 03/000053 A1

Suspensionskonzentrate auf Ölbasis

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue, ölbasierte Suspensionskonzentrate von agro-
chemischen Wirkstoffen, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und
deren Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.

10 Es sind bereits zahlreiche wasserfreie Suspensionskonzentrate von agrochemischen
Wirkstoffen bekannt geworden. So werden in der EP-A 0 789 999 Formulierungen
dieses Typs beschrieben, die neben Wirkstoff und Öl ein Gemisch verschiedener
Tenside, - darunter auch solche, die als Penetrationsförderer dienen -, sowie ein
hydrophobiertes Alumoschichtsilikat als Verdickungsmittel enthalten. Die Stabilität
dieser Zubereitungen ist gut. Nachteilig ist aber, dass zwingend ein Verdickungs-
mittel vorhanden ist, denn dadurch wird die Herstellung aufwendiger. Außerdem ab-
15 sorbiert das Verdickungsmittel jeweils einen Teil der zugesetzten Menge an Pene-
trationsförderer, der deshalb für seine eigentliche Funktion nicht zur Verfügung steht.

20 Weiterhin sind aus der US-A 6 165 940 schon nicht-wässrige Suspensionskonzen-
trate bekannt, in denen außer agrochemischem Wirkstoff, Penetrationsförderer und
Tensid bzw. Tensid-Gemisch ein organisches Solvens vorhanden ist, wobei als
derartige Lösungsmittel auch Paraffinöl oder Pflanzenöl-Ester in Frage kommen. Die
biologische Wirksamkeit und die Stabilität der aus diesen Formulierungen durch
Verdünnen mit Wasser herstellbaren Spritzbrühen ist jedoch nicht immer aus-
reichend.

25

Es wurden nun neue Suspensionskonzentrate auf Ölbasis gefunden, die aus

- mindestens einem bei Raumtemperatur festen agrochemischen Wirkstoff,
- 30 - mindestens einem Penetrationsförderer,

- 2 -

- mindestens einem Pflanzenöl,
- mindestens einem nicht-ionischen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens einem anionischen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und

5

- gegebenenfalls einem oder mehreren Zusatzstoffen aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Farbstoffe und/oder der inerten Füllmaterialien

10 bestehen.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis herstellen lassen, indem man

15

- mindestens einen bei Raumtemperatur festen agrochemischen Wirkstoff,
- mindestens einen Penetrationsförderer,
- mindestens ein Pflanzenöl,

20

- mindestens ein nicht-ionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens ein anionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und
- gegebenenfalls einen oder mehrere Zusatzstoffe aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Farbstoffe und/oder der inerten Füllmaterialien

25

miteinander vermischt und die entstehende Suspension gegebenenfalls anschließend mahlt.

30

Schließlich wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis sehr gut zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum eignen.

5 Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, dass die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis eine sehr gute Stabilität aufweisen, obwohl sie kein Verdickungsmittel enthalten. Unerwartet ist auch, dass sie eine deutlich bessere biologische Wirksamkeit zeigen als die am ähnlichsten zusammengesetzten, vorbekannten Formulierungen. Im Übrigen übertreffen die erfindungsgemäßen ölbasierten

10 Suspensionskonzentrate hinsichtlich ihrer Aktivität überraschenderweise auch analoge Zubereitungen, die neben den anderen Komponenten entweder nur Penetrationsförderer oder nur Pflanzenöl enthalten. Ein solcher synergistischer Effekt war aufgrund des vorbeschriebenen Standes der Technik nicht vorhersehbar.

15 Die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis zeichnen sich auch durch eine Reihe von Vorteilen aus. So ist deren Herstellung weniger aufwendig als die Zubereitung entsprechender Formulierungen, in denen Verdickungsmittel vorhanden sind. Vorteilhaft ist weiterhin, dass beim Verdünnen der erfindungsgemäßen Konzentrate mit Wasser weder eine signifikante Aufrahmung noch eine störende

20 Flockenbildung eintritt, was bei entsprechenden vorbekannten Zubereitungen häufig der Fall ist. Schließlich begünstigen die erfindungsgemäßen Formulierungen die biologische Wirksamkeit der enthaltenen aktiven Komponenten, so dass im Vergleich zu herkömmlichen Zubereitungen entweder eine höhere Wirksamkeit erzielt wird oder weniger Wirkstoff erforderlich ist.

25 Unter festen, agrochemischen Wirkstoffen sind im vorliegenden Zusammenhang alle zur Pflanzenbehandlung üblichen Substanzen zu verstehen, deren Schmelzpunkt oberhalb von 20°C liegt. Vorzugsweise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Molluskizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren,

30 Pflanzennährstoffe und Repellents.

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-otolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,
5 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,
10 Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Carpropamid, Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb,
15 Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrition, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,
20 Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fentinacetat, Fenthydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyd, Furmecyclox, Fenhexamid, Guazatine,
25 Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Iprovalicarb,
30 Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancooper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin,
Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyra-
zophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon,
Quintozen (PCNB), Quinoxifen,
5 Schweiß und Schweiß-Zubereitungen,
Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thio-
phanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol,
Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
Trifloxystrobin,
10 Validamycin A, Vinclozolin,
Zineb, Ziram und
2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-
triazol-3-thion.
15 Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:
Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,
Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Teclofta-
lam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.
20 Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:
Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz,
Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluorome-
thyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin,
25 Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarb-
oxin, Butylpyridaben,
Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloetho-
carb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chlor-
3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyri-
fos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyflu-
thrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Diclidphos, Dicrotophos, Diethion, Disulfuron, Dimethoat,

Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

5 Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etriphos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxy carb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroxim, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

10 HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

15 Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, Nitenpyram,

20 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Quinalphos,

25 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiacloprid, Thiafenoxy, Thiamethoxam, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

30 Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.

Als Beispiele für Molluskizide seien Metaldehyd und Methiocarb genannt.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

5 Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcabonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-
10 DP, Fluroxypyrr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäure-ester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chlordanzon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham;
15 Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxyl-
20 amine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol,
25 Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane. Desweiteren seien 4-Amino-N-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide und Benzoësäure-2-(((4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-3-propoxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl)carbonyl)amino)sulfonyl)-methylester genannt.

Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid und Ethephon genannt.

5 Als Beispiele für Pflanzennährstoffe seien übliche anorganische oder organische Dünger zur Versorgung von Pflanzen mit Makro- und/oder Mikronährstoffen genannt.

Als Beispiele für Repellents seien Diethyl-tolylamid, Ethylhexandiol und Butoxypyronoxyl genannt.

10 Als Penetrationsförderer kommen im vorliegenden Zusammenhang alle diejenigen Substanzen in Betracht, die üblicherweise eingesetzt werden, um das Eindringen von agrochemischen Wirkstoffen in Pflanzen zu verbessern. Bevorzugt sind Alkanolalkoxylate der Formel

15
$$R-O(-AO)_m H \quad (I)$$

in welcher

20 R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

AO für einen Ethylenoxid-Rest, einen Propylenoxid-Rest, einen Butylenoxid-Rest oder für Gemische aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Resten oder Butylenoxid-Resten steht und

25 m für Zahlen von 2 bis 30 steht.

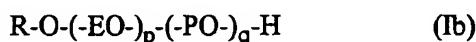
30 Eine besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanolalkoxylate der Formel



in welcher

5 R die oben angegebene Bedeutung hat,
 EO für $-CH_2-CH_2-O-$ steht und
 n für Zahlen von 2 bis 20 steht.

10 Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-alkoxylate der Formel



in welcher

15 R die oben angegebene Bedeutung hat,
 EO für $-CH_2-CH_2-O-$ steht,
 20 PO für $\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ steht,
 p für Zahlen von 1 bis 10 steht und
 q für Zahlen von 1 bis 10 steht.

25 Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxylate der Formel



in welcher

- 10 -

R die oben angegebene Bedeutung hat,

EO für $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ steht,

5 PO für $\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---O---}$ steht,

r für Zahlen von 1 bis 10 steht und

s für Zahlen von 1 bis 10 steht.

10

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxylate der Formel



15 in welcher

t für Zahlen von 8 bis 13 steht

und

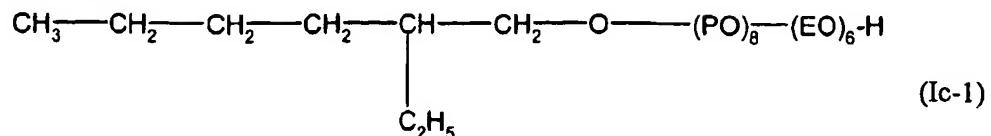
20

u für Zahlen von 6 bis 17 steht.

In den zuvor angegebenen Formeln steht

25 R vorzugsweise für Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Octyl, i-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, Nonyl, i-Nonyl, Decyl, n-Dodecyl, i-Dodecyl, Lauryl, Myristyl, i-Tridecyl, Trimethyl-nonyl, Palmityl, Stearyl oder Eicosyl.

Als Beispiel für ein Alkanol-Alkoxylat der Formel (Ic) sei 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel



in welcher

5

EO für $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ steht,

PO für $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ steht und

die Zahlen 8 und 6 Durchschnittswerte darstellen.

10

Besonders bevorzugte Alkanol-Alkoxylate der Formel (Id) sind Verbindungen dieser Formel, in denen

t für Zahlen von 9 bis 12 steht und

15

u für Zahlen von 7 bis 9 steht.

Die Alkanol-Alkoxylate sind durch die obigen Formeln allgemein definiert. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Gemische von Stoffen des angegebenen Typs mit unterschiedlichen Kettenlängen. Für die Indices errechnen sich deshalb Durchschnittswerte, die auch von ganzen Zahlen abweichen können.

Beispielhaft genannt sei Alkanol-Alkoxylat der Formel (Id), in welcher

25 t für den Durchschnittswert 10,5 steht und

u für den Durchschnittswert 8,4 steht.

Die Alkanol-Alkoxylate der angegebenen Formeln sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. WO 98-35 553, WO 00-35 278 und EP-A 0 681 865).

5 Als Pflanzenöle kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren, aus Pflanzen gewinnbaren Öle in Frage. Beispielhaft genannt seien Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Rizinusöl, Rüböl, Maiskernöl, Baumwollsaatöl und Sojabohnenöl.

10 Die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis enthalten mindestens ein nicht-ionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens ein anionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel.

15 Als nicht-ionische Tenside bzw. Dispergierhilfsmittel kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe dieses Typs in Betracht. Vorzugsweise genannt seien Polyethylenoxid-polypropylenoxid-Blockcopolymere, Polyethylen-glykolether von linearen Alkoholen, Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Mischpolymerisate aus Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, weiterhin Alkyl-ethoxylate und Alkylarylethoxylate, die gegebenenfalls phosphatiert und gegebenenfalls mit Basen neutralisiert sein können, wobei Sorbitolethoxylate beispielhaft genannt seien, sowie Polyoxyalkylenamin-Derivate.

20 Als anionische Tenside kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen dieses Typs in Frage. Bevorzugt sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Salze von Alkylsulfonsäuren oder Alkylarylsulfonsäuren.

25 Eine weitere bevorzugte Gruppe von anionischen Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln sind in Pflanzenöl wenig lösliche Salze von Polystyrolsulfonsäuren, Salze von Polyvinylsulfonsäuren, Salze von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Konden-

sationsprodukten, Salze von Kondensationsprodukten aus Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd sowie Salze von Ligninsulfonsäure.

5 Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein können, kommen Emulgatoren, schaumhemmende Mittel, Konservierungsmittel, Antioxydantien, Farbstoffe und inerte Füllmaterialien in Betracht.

10 Bevorzugte Emulgatoren sind ethoxylierte Nonylphenole, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, ethoxylierte Arylalkylphenole, weiterhin ethoxylierte und propoxylerte Arylalkylphenole, sowie sulfatierte oder phosphatierte Arylalkylethoxylate bzw. -ethoxy-propoxylate, wobei Sorbitan-Derivate, wie Polyethylenoxid-Sorbitan-Fettsäureester und Sorbitan-Fettsäureester, beispielhaft genannt seien.

15 15 Als schaumhemmende Stoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt sind Silikonöle und Magnesiumstearat.

20 20 Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln dieses Typs einsetzbaren Substanzen in Frage. Als Beispiele genannt seien Preventol® (Fa. Bayer AG) und Proxel®.

25 25 Als Antioxydantien kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt ist Butylhydroxytoluol.

30 30 Als Farbstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente sowie Permanentrot FGR.

35 35 Als inerte Füllmaterialien kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht, die nicht als Verdickungsmittel

fungieren. Bevorzugt sind anorganische Partikel, wie Carbonate, Silikate und Oxide, sowie auch organische Substanzen, wie Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate. Beispielhaft erwähnt seien Kaolin, Rutil, Siliciumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, sowie natürliche und synthetische Silikate, außerdem Talcum.

Der Gehalt an den einzelnen Komponenten kann in den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentraten auf Ölbasis innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. So liegen die Konzentrationen

10

- an agrochemischen Wirkstoffen im allgemeinen zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 25 Gew.-%,

15

- an Penetrationsförderer im allgemeinen zwischen 5 und 55 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 40 Gew.-%,

- an Pflanzenöl im allgemeinen zwischen 15 und 55 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gew.-%,

20

- an Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln im allgemeinen zwischen 2,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5,0 und 25 Gew.-% und

- an Zusatzstoffen im allgemeinen zwischen 0 und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 20 Gew.-%.

25

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis erfolgt in der Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Die Reihenfolge, in der die Bestandteile miteinander vermengt werden, ist beliebig. Zweckmäßigerweise setzt man die festen Komponenten in feingemahlenem Zustand ein. Es ist aber auch möglich, die nach dem Vermengen der Bestandteile entstehende Suspension zunächst einer Grob- und dann einer Fein-

mahlung zu unterziehen, so dass die mittlere Teilchengröße unterhalb von 20 µm liegt. Bevorzugt sind Suspensionskonzentrate, in denen die festen Partikel eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 und 10 µm aufweisen.

5 Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 15°C und 40°C.

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen übliche Misch- und Mahlgeräte in Betracht, die zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

15 Bei den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentraten auf Ölbasis handelt es sich um Formulierungen, die auch nach längerer Lagerung bei erhöhten Temperaturen oder in der Kälte stabil bleiben, da kein Kristallwachstum beobachtet wird. Sie lassen sich durch Verdünnen mit Wasser in homogene Spritzflüssigkeiten überführen. Die Anwendung dieser Spritzflüssigkeiten erfolgt nach üblichen Methoden, also zum Beispiel durch Verspritzen, Gießen oder Injizieren.

20 Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentraten auf Ölbasis kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Formulierungen.

25 Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis lassen sich agrochemische Wirkstoffe in besonders vorteilhafter Weise auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum ausbringen. Die enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe entfalten dabei eine bessere biologische Wirksamkeit als bei Applikation in Form der entsprechenden herkömmlichen Formulierungen.

30 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

HerstellungsbeispieleBeispiel 1

5 Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

48,4 g Thiacloprid

45,6 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat, Ethylhexanol und Alkanolethoxylat

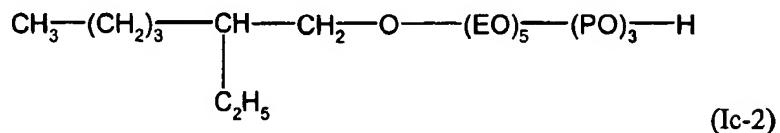
40,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat,

0,4 g Silikonöl und

0,8 g Butylhydroxytoluol

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

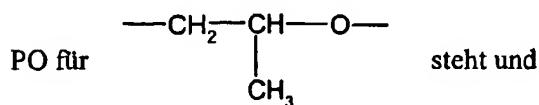
10 88,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel



in welcher

15

EO für $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ steht,



die Zahlen 5 und 3 Durchschnittswerte darstellen,

20

und

176,8 g Sonnenblumenöl

5 gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 μm aufweisen.

Beispiel 2

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

10

78,2 g Thiacloprid
40,0 g eines Gemisches aus Calciumalkylarylsulfonat, Alkylphenolethoxylat und Naphtha-Lösung
40,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat
0,4 g Silikonöl und
0,8 g Butylhydroxytoluol

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

80,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und
160,6 g Sonnenblumenöl

15 gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 μm aufweisen.

Beispiel 3

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

50,4 g Thiacloprid
27,5 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat und Ethylhexanol
5,25 g einfach verzweigtes Alkanolethoxylat mit durchschnittlich 15 Ethylenoxid-Gruppen
25,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat
0,25 g Silikonöl und
0,5 g Butylhydroxytoluol

5

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

50,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und
91,1 g Sonnenblumenöl

10 gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgeführt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

Beispiel 4

15

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

49,4 g Thiacloprid
23,75 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat und Ethylhexanol
4,5 g einfach verzweigtes Alkanolethoxylat mit durchschnittlich 15 Ethylenoxid-Gruppen

25,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat

0,25 g Silikonöl und

0,5 g Butylhydroxytoluol

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

50,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und

96,6 g Sonnenblumenöl

5 gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

10 **Beispiel 5**

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

692,54 g Thiacloprid

300,0 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat, Alkanolethoxylat und Naphthalösung

300,0 g Polyoxyethylen -sorbitol-oleat

3,0 g Silikonöl und

6,0 g Butylhydroxytoluol

15 unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

600,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und

1098,46 g Sonnenblumenöl

gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

5

Beispiel 6

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

577,1 g Thiacloprid

327,5 g eines Gemisches aus Alkylaryl-sulfonat, Ethylhexanol und Alkanolethoxylat

250,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat

2,5 g Silikonöl und

5,0 g Butylhydroxytoluol

10

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

500,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und

837,9 g Sonnenblumenöl

15

gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

Beispiel 7

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

44,4 g Thiacloprid
5,6 g β -Cyfluthrin
49,7 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat, Ethylhexanol und Alkanolethoxylat
44,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat
0,4 g Silikonöl und
0,8 g Butylhydroxytoluol

5

unter Röhren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

101,3 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und
193,8 g Sonnenblumenöl

gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 10 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 μm aufweisen.

Beispiel 8

15

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

121,0 g Thiacloprid
15,2 g β -Cycluthrin
78,6 g eines Gemisches aus Alkylarylsulfonat, Ethylhexanol und Alkanolethoxylat
60,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat

0,6 g Silikonöl und
1,2 g Butylhydroxytoluol

unter Röhren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

120,0 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2) und
203,4 g Sonnenblumenöl

5 gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgeführt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

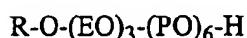
10 **Beispiel 9**

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

138,5 g Thiacloprid,
60,0 g Polyoxyethylen-sorbitol-oleat
12,0 g Polystyrol-Acrysäure-Copolymer
48,0 g Polyoxyethylen-Fettsäureglycerid
0,6 g Silikonöl und
1,2 g Butylhydroxytoluol

15 unter Röhren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

120,0 g Alkanol-Alkoxyat der Formel



in welcher

R für Alkyl mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen steht,

5 EO für -CH₂-CH₂-O steht,

PO für $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ steht

und

die Zahlen 3 und 6 Durchschnittswerte darstellen, und

10

219,7 g Rapsöl

gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der
15 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

Verwendungsbeispiele**Beispiel I****5 Stabilitätstest**

Zur Bestimmung der Stabilität werden jeweils 100 g eines Suspensionskonzentrates der im Beispiel 2 beschriebenen Zusammensetzung über mehrere Wochen bei

10 -10°C,

Raumtemperatur,

+ 30°C,

+ 40°C

+ 54°C

15 wechselnden Temperaturen (6 Stunden bei -15°C, dann 6 Stunden bei +30°C)

gelagert. Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle Ia

20

Lagerung bei -10°C

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvolumen in % *)					99
Bodensatz					keiner
Redispergierbarkeit					gut
Korngröße **) in µm					5,35
Gehalt an Wirkstoff in %					19,8

*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

**) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

Tabelle Ib

Lagerung bei Raumtemperatur

10

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvolumen in % *)			97		89
Bodensatz			keiner		keiner
Redispergierbarkeit			gut		gut
Korngröße **) in µm			5,31		5,86
Gehalt an Wirkstoff in %			20,1		19,6

15

*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

**) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

Tabelle Ic

Lagerung bei +30°C

5

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvolumen in % *)			94		84
Bodensatz			keiner		keiner
Redispergierbarkeit			gut		gut
Korngröße **) in μm			6,57		5,74
Gehalt an Wirkstoff in %			20,0		19,8

*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

10 **) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

Tabelle 1d

Lagerung bei +40°C

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvolumen in % *)		93	92	87	82
Bodensatz		keiner	keiner	keiner	keiner
Redispergierbarkeit		gut	gut	gut	gut
Korngröße **) in µm		6,01	6,29	7,08	6,4
Gehalt an Wirkstoff in %		20,2	19,3	20,1	19,7

5

*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

10 **) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

Tabelle Ie

Lagerung bei +54°C

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvo- lumen in % *)	96	89	83		
Bodensatz	keiner	keiner	keiner		
Redispergier- barkeit	gut	gut	gut		
Korngröße **) in µm		8,81	6,61		
Gehalt an Wirkstoff in %	20,1	20,0	20,1		

5

*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

10 **) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

Tabelle If**Lagerung bei wechselnden Temperaturen**

	nach				
	2 Wochen	4 Wochen	8 Wochen	16 Wochen	26 Wochen
Sedimentvolumen in % *)		98	99		
Bodensatz		keiner	keiner		
Redispergierbarkeit		gut	gut		
Korngröße **) in μm		5,62	6,17		
Gehalt an Wirkstoff in %		20,0	19,8		

5

*) Sedimentvolumen = Volumen der Sediment-Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen der Probe.

10 **) Gemessen wurde die mittlere Korngröße, die 90% der Feststoffpartikel in der Ölphase aufweisen.

Beispiel II**Penetrationstest**

5 In diesem Test wurde die Penetration von Wirkstoffen durch enzymatisch isolierte Kutikeln von Apfelbaumblättern gemessen.

Verwendet wurden Blätter, die in voll entwickeltem Zustand von Apfelbäumen der Sorte Golden Delicious abgeschnitten wurden. Die Isolierung der Kutikeln erfolgte in
10 der Weise, dass

- zunächst auf der Unterseite mit Farbstoff markierte und ausgestanzte Blattscheiben mittels Vakuumfiltration mit einer auf einen pH-Wert zwischen 3 und 4 gepufferten Pectinase-Lösung (0,2 bis 2 %ig) gefüllt wurden,
- 15 - dann Natriumazid hinzugefügt wurde und
- die so behandelten Blattscheiben bis zur Auflösung der ursprünglichen Blattstruktur und zur Ablösung der nicht zellulären Kutikula stehen gelassen wurden.

20 Danach wurden nur die von Spaltöffnungen und Haaren freien Kutikeln der Blattoberseiten weiter verwendet. Sie wurden mehrfach abwechselnd mit Wasser und einer Pufferlösung vom pH-Wert 7 gewaschen. Die erhaltenen sauberen Kutikeln wurden schließlich auf Teflonplättchen aufgezogen und mit einem schwachen Luftstrahl geglättet und getrocknet.

25 Im nächsten Schritt wurden die so gewonnenen Kutikelmembranen für Membran-Transport-Untersuchungen in Diffusionszellen (= Transportkammern) aus Edelstahl eingelegt. Dazu wurden die Kutikeln mit einer Pinzette mittig auf die mit Silikonfett bestrichenen Ränder der Diffusionszellen plaziert und mit einem ebenfalls gefetteten

Ring verschlossen. Die Anordnung war so gewählt worden, dass die morphologische Außenseite der Kutikeln nach außen, also zur Luft, gerichtet war, während die 5 ursprüngliche Innenseite dem Inneren der Diffusionszelle zugewandt war. Die Diffusionszellen waren mit Wasser bzw. mit einem Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel gefüllt.

Zur Bestimmung der Penetration wurden jeweils 9 µl einer Spritzbrühe der nachstehend genannten Zusammensetzung auf die Außenseite einer Kutikula appliziert.

10 Spritzbrühe A

0,2 g Thiacloprid
0,4 g Sonnenblumenöl
0,4 g Formulierhilfsstoffe
15 in 1 Liter Wasser.

Spritzbrühe B

0,2 g Thiacloprid
20 0,5 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2)
0,3 g Formulierhilfsstoffe
in 1 Liter Wasser.

Spritzbrühe C

25 0,2 g Thiacloprid
0,4 g Sonnenblumenöl
0,2 g 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel (Ic-2)
0,2 g Formulierhilfsstoffe
30 in 1 Liter Wasser.

Spritzbrühe D

0,2 g Thiacloprid
 0,3 g Formulierhilfsstoffe
 5 in 1 Liter Wasser,

(hergestellt aus handelsüblichem Suspensionskonzentrat durch Verdünnen mit Wasser).

10 In den Spritzbrühen wurde jeweils CIPAC-Wasser verwendet.

Nach dem Auftragen der Spritzbrühen ließ man jeweils das Wasser verdunsten, drehte dann jeweils die Kammern um und stellte sie in thermostasierte Wannen, wobei sich unter der Außenseite der Kutikula jeweils eine gesättigte wässrige Calciumnitrat-4-hydrat-Lösung befand. Die einsetzende Penetration fand daher bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 56 % und einer eingestellten Temperatur von 25°C statt. In regelmäßigen Abständen wurden mit einer Spritze Proben entnommen und mittels HPLC auf den Gehalt an penetriertem Wirkstoff hin untersucht.

15 20 Die Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor. Bei den angegebenen Zahlen handelt es sich um Durchschnittswerte von 8 Messungen.

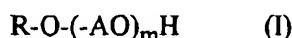
Tabelle II

	Wirkstoffpenetration in % nach		
	5h	10h	20h
A	1	3	4
B	10	16	20
C	6	17	40
D			1

Patentansprüche

1. Suspensionskonzentrate auf Ölbasis, bestehend aus
 - 5 - mindestens einem bei Raumtemperatur festen agrochemischen Wirkstoff,
 - mindestens einem Penetrationsförderer,
- 10 - mindestens einem Pflanzenöl,
- mindestens einem nicht-ionischen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens einem anionischen Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und
- 15 - gegebenenfalls einem oder mehreren Zusatzstoffen aus den Gruppen der Emulgiermittel, der Schaumhemmenden Mittel, der Konserverungsmittel, der Antioxydantien, der Farbstoffe und/oder der inneren Füllmaterialien.
- 20 2. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als agrochemischer Wirkstoff ein Fungizid, Bakterizid, Insektizid, Akarizid, Nematizid, Moluskizid, Herbizid, Pflanzenwuchsregulator, Pflanzennährstoff und/oder ein Repellent enthalten ist.
- 25 3. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als agrochemischer Wirkstoff Thiacloprid enthalten ist.
4. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als agrochemische Wirkstoffe Thiacloprid und β -Cyfluthrin enthalten sind.

5. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Penetrationsförderer mindestens ein Alkanol-alkoxylat der Formel



5

in welcher

R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

10

AO für einen Ethylenoxid-Rest, einen Propylenoxid-Rest, einen Butylenoxid-Rest oder für Gemische aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Resten oder Butylenoxid-Resten steht und

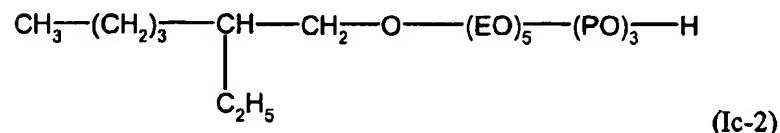
15

m für Zahlen von 2 bis 30 steht,

enthalten ist.

20

6. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Penetrationsförderer 2-Ethyl-hexylalkoxylat der Formel



in welcher

25

EO für $-CH_2-CH_2-O-$ steht,

PO für $\begin{array}{c} -CH_2-CH-O- \\ | \\ CH_3 \end{array}$ steht und

die Zahlen 5 und 3 Durchschnittswerte darstellen,

enthalten ist.

5 7. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Pflanzenöl Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Rizinusöl, Rüböl, Maiskernöl, Baumwollsaatöl und/oder Sojabohnenöl enthalten ist.

10 8. Suspensionskonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt

15 - an agrochemischen Wirkstoffen zwischen 5 und 30 Gew.-%,
- an Penetrationsförderer zwischen 5 und 55 Gew.-%,
- an Pflanzenöl zwischen 15 und 55 Gew.-%,
- an Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln zwischen 2,5 und 30 Gew.-%
und
- an Zusatzstoffen zwischen 0 und 25 Gew.-%

20 liegt.

25 9. Verfahren zur Herstellung von Suspensionskonzentraten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

25 - mindestens einen bei Raumtemperatur festen agrochemischen Wirkstoff,
- mindestens einen Penetrationsförderer,
- mindestens ein Pflanzenöl,

30

- mindestens ein nicht-ionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens ein anionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und
- 5 - gegebenenfalls einen oder mehrere Zusatzstoffe aus den Gruppen der Emulgiermittel, der Schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Farbstoffe und/oder der inerten Füllmaterialien
- 10 miteinander vermischt und die entstehende Suspension gegebenenfalls anschließend mahlt.

10. Verwendung von Suspensionskonzentraten gemäß Anspruch 1 zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A01N25/04 A01N25/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 789 999 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH) 20 August 1997 (1997-08-20) cited in the application *das ganze Dokument* ---	1-10
X	EP 0 313 317 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26 April 1989 (1989-04-26) *das ganze Dokument* ---	1-10
X	EP 0 456 198 A (HODOGAYA CHEMICAL CO.) 13 November 1991 (1991-11-13) page 2, line 35 -page 3, line 10 --- -/-	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2002

Date of mailing of the international search report

23/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fort, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06323

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1992-076724 XP002212964 HODOGAYA CHEM IND CO LTD: "Oily herbicidal suspension for application to water surfaces- includes benzanilide and pyrazole carboxylate, mineral or plant oils and surfactants" abstract & JP 03 020996 A 29 January 1991 (1991-01-29) ---</p>	1-10
A	<p>US 6 165 940 A (MICHAEL AVEN) 26 December 2000 (2000-12-26) cited in the application column 1, line 50 -column 2, line 4 column 5, line 16 - line 47 -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06323

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0789999	A	20-08-1997	DE CZ EP HU PL	19605786 A1 9700467 A3 0789999 A2 9700446 A2 318490 A1	21-08-1997 17-09-1997 20-08-1997 28-10-1997 18-08-1997
EP 0313317	A	26-04-1989	JP JP AU BR CN DE EP ES GR HU KR PL US ZA	1110605 A 2569342 B2 2396888 A 8805441 A 1032729 A ,B 3870396 D1 0313317 A2 2031605 T3 3005151 T3 49446 A2 9306675 B1 275421 A1 H750 H 8807894 A	27-04-1989 08-01-1997 27-04-1989 27-06-1989 10-05-1989 27-05-1992 26-04-1989 16-12-1992 24-05-1993 30-10-1989 22-07-1993 10-07-1989 06-03-1990 26-07-1989
EP 0456198	A	13-11-1991	JP JP JP JP CN EP	2999511 B2 4018002 A 2945076 B2 4021611 A 1056216 A 0456198 A1	17-01-2000 22-01-1992 06-09-1999 24-01-1992 20-11-1991 13-11-1991
US 6165940	A	26-12-2000	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/06323A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/04 A01N25/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 789 999 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH) 20. August 1997 (1997-08-20) in der Anmeldung erwähnt *das ganze Dokument* ---	1-10
X	EP 0 313 317 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA) 26. April 1989 (1989-04-26) *das ganze Dokument* ---	1-10
X	EP 0 456 198 A (HODOGAYA CHEMICAL CO.) 13. November 1991 (1991-11-13) Seite 2, Zeile 35 -Seite 3, Zeile 10 ---	1-10 -/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
10. September 2002	23/09/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Fort, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/06323

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI</p> <p>Derwent Publications Ltd., London, GB;</p> <p>AN 1992-076724</p> <p>XP002212964</p> <p>HODOGAYA CHEM IND CO LTD: "Oily herbicidal suspension for application to water surfaces- includes benzanilide and pyrazole carboxylate, mineral or plant oils and surfactants"</p> <p>Zusammenfassung</p> <p>& JP 03 020996 A</p> <p>29. Januar 1991 (1991-01-29)</p> <p>---</p>	1-10
A	<p>US 6 165 940 A (MICHAEL AVEN)</p> <p>26. Dezember 2000 (2000-12-26)</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Spalte 1, Zeile 50 -Spalte 2, Zeile 4</p> <p>Spalte 5, Zeile 16 - Zeile 47</p> <p>---</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06323

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0789999	A	20-08-1997	DE CZ EP HU PL	19605786 A1 9700467 A3 0789999 A2 9700446 A2 318490 A1		21-08-1997 17-09-1997 20-08-1997 28-10-1997 18-08-1997
EP 0313317	A	26-04-1989	JP JP AU BR CN DE EP ES GR HU KR PL US ZA	1110605 A 2569342 B2 2396888 A 8805441 A 1032729 A , B 3870396 D1 0313317 A2 2031605 T3 3005151 T3 49446 A2 9306675 B1 275421 A1 H750 H 8807894 A		27-04-1989 08-01-1997 27-04-1989 27-06-1989 10-05-1989 27-05-1992 26-04-1989 16-12-1992 24-05-1993 30-10-1989 22-07-1993 10-07-1989 06-03-1990 26-07-1989
EP 0456198	A	13-11-1991	JP JP JP JP CN EP	2999511 B2 4018002 A 2945076 B2 4021611 A 1056216 A 0456198 A1		17-01-2000 22-01-1992 06-09-1999 24-01-1992 20-11-1991 13-11-1991
US 6165940	A	26-12-2000		KEINE		